

# Fenton 试剂与染料溶液的反应\*

徐向荣 王文华 李华斌

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要** Fenton 试剂与酸性、活性、直接、阳离子、分散和还原 6 类 18 种染料反应时, 前 4 类染料在 180min 内完全脱色, TOC 浓度均显著下降. 后 2 类染料的脱色率很低, TOC 浓度降低不多. 研究了不同金属离子与紫外光的催化下,  $H_2O_2$  对染料罗丹明 B 溶液的氧化反应. 催化的结果为:  $Fe^{2+}/UV > Cu^{2+}/UV > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}/UV > Ag^+/UV > Mn^{2+} > Ag^+$ . 通过与还原蓝 RSN 溶液的反应, 表明 Fenton/UV 体系中的反应程度大于 Fenton 及  $H_2O_2/UV$  2 种体系中反应程度的加和, 表明紫外光与亚铁离子对  $H_2O_2$  的催化作用存在协同效应.

**关键词** Fenton 试剂, Fenton/UV 体系,  $H_2O_2/UV$  体系, 染料废水.

## The Reaction of Fenton's Reagent and Dye Solution\*

Xu Xiangrong Wang Wenhua Li Huabing

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** 18 kinds of dye solution, including 6 species of cationic, direct, reactive, acidic, reductive and disperse dye were reacted with Fenton's reagent. The four formers were decolorized and the concentrations of TOC of them were decreased during 180 min. On the contrary the colority and the TOC of the two latters were reduced lightly. The catalytic function of different metal ions and UV light on the decomposit of Rodamine B was in the sequence of  $Fe^{2+}/UV > Cu^{2+}/UV > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}/UV > Ag^+/UV > Mn^{2+} > Ag^+$ . Vat Blue RSN dye solution was degraded by Fenton's reagent, Fenton/UV and  $H_2O_2/UV$ . The oxidation by Fenton/UV was the strongest and even stronger than the arithmetic sum of the other two, which means the synergistic effect of UV and  $Fe^{2+}$  on the function of  $H_2O_2$ .

**Keywords** Fenton's reagent, Fenton/UV system,  $H_2O_2/UV$  system, dye wastewater.

Fenton 试剂是由  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  混合得到的一种强氧化剂. 由于其能产生很强的  $OH \cdot$  自由基, 近 20 年来, Fenton 试剂与难降解有机物的反应受到国际上的广泛重视<sup>[1-7]</sup>, 其中对于易溶解的染料废液的处理是近年来国内尝试的热点之一. 本工作对强化该试剂的作用进行了尝试. 首先在研究 Fenton 试剂与阳离子、直接、活性、酸性分散和还原 6 类 18 种染料溶液的脱色及降解反应的基础上, 研究不同金属离子和紫外光(UV)对  $H_2O_2$  与染料罗丹明 B 溶液氧化反应的催化效果; 同时比较研究了 Fenton、Fenton/UV 及  $H_2O_2/UV$  3 种体系与染料还原蓝 RSN 溶液的降解程度.

(上海第三分析仪器厂)和 TOC-10B 总有机碳分析仪(日本 Shimadzu 公司). 所用的  $FeSO_4$ 、 $H_2O_2$  和 HCl 等试剂均为分析纯, 所用水均为去离子水. 实验所用的各种染料为: 罗丹明 B; 酸性红 B; 活性艳红 K-2BP、活性艳红 K-2G、活性黄 KD-3G; 直接耐晒黑 GF、直接耐晒翠蓝 GL、直接黑 BN、直接黄 RL、直接耐晒红 F3B; 分散红 E-4B、分散黑 S-2BL、分散深蓝 H-GL; 阳离子桃红 FG、阳离子红 X-GRL、阳离子黑 X-2RL、阳离子黄 X-2GL; 还原蓝 RSN、还原艳紫 RR.

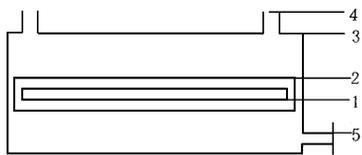
在 10ml 具塞试管中, 加入 3ml 浓度为

### 1 材料与方法

所用仪器包括 752C 紫外可见分光光度计

\* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29637010.  
徐向荣: 女, 25 岁, 理学硕士  
收稿日期: 1998-10-27

500mg/L 的染料溶液,再分别加入 1ml 浓度为 50mmol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液、1ml 浓度为 0.01ml/L  $\text{HCl}$  和 5ml 浓度为 100mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液.加水至刻度,混合后待测.在紫外光照射的情况下,按上述比例加入各溶液,混匀后转入光反应器中.光反应器装置如图 1 所示.光源为 ZWS 型石英紫外线灯管(上海金光灯具厂),其主波长为 253.7nm.反应器的容积 1L,外壁为玻璃套管,反应时玻璃套管外包上一层金属箔,其对紫外线有很好的反射作用.通电一定时间后,取样进行分析测定.



1. UV 灯管 2. 石英阱 3. 反应器 4. 进样口 5. 取样口

图 1 光反应器的装置图

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fenton 试剂处理不同类型的染料溶液

选取阳离子、直接、活性、酸性、还原和分散 6 类 18 种染料,与 Fenton 试剂反应.其中  $[\text{Fe}^{2+}] = 5\text{mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mmol/L}$ ,  $[\text{染料}] = 150\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ . 各类染料的反应结果如图 2 所示.

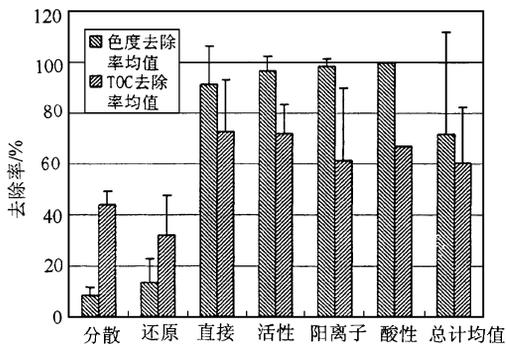


图 2 各类染料的氧化降解比较

从图 2 中可以看出,阳离子、直接、活性和酸性 4 类染料在 180min 内均完全脱色,且色度去除率先于并高于 TOC 的降低率.说明在 Fenton 试剂的作用下,首先破坏染料分子中较

弱的发色基团,如  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$  等(Ar 代表芳环),然后再破坏分子中的苯环、萘环等其它键能较高的部位.分散和还原染料的脱色率及 TOC 的去除率均很低,且这 2 种染料的 TOC 去除率较色度去除率高.分散和还原染料的结果应与其在水中很低的溶解度有关.

### 2.2 各种金属离子的催化作用比较

以染料罗丹明 B 为对象,选取  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  为催化剂,分别与 Fenton 试剂进行反应.其中各种金属离子浓度均为 5mmol/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mmol/L}$ ,  $[\text{染料}] = 150\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ . 结果如图 3.

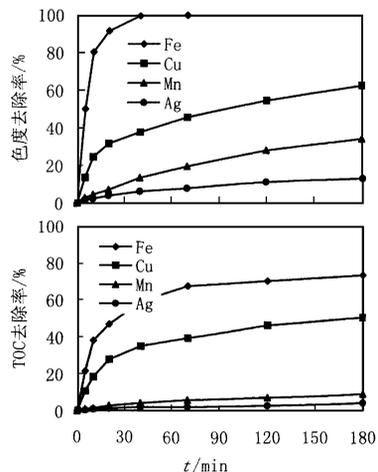


图 3 不同金属离子催化时,TOC 浓度降低和色度去除率的比较

图 3 表明,不同金属离子催化下, $\text{H}_2\text{O}_2$  对染料罗丹明 B 溶液的氧化效果不同. $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的催化作用较强, $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的催化作用很弱.它们的催化作用顺序为  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^+$ .

### 2.3 UV 照射下不同金属离子催化作用比较

将上述各反应分别暴露在 15W UV 光下照射,结果如图 4 所示.

从图 4 可以看出,在 UV 照射下,不同金属离子催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  对染料罗丹明 B 溶液的氧化效果不同. $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的催化作用很强, $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的催化作用较弱,顺序为:  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV} >$

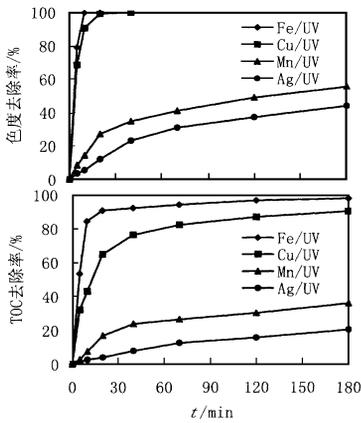


图4 UV照射下不同金属离子催化染料溶液的色度和TOC去除率

$\text{Cu}^{2+}/\text{UV} > \text{Mn}^{2+}/\text{UV} > \text{Ag}^{+}/\text{UV}$ .

对上述金属离子和UV光的作用进行综合比较可见,UV照射下金属离子的催化作用增强,顺序为: $\text{Fe}^{2+}/\text{UV} > \text{Cu}^{2+}/\text{UV} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}/\text{UV} > \text{Ag}^{+}/\text{UV} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^{+}$ .

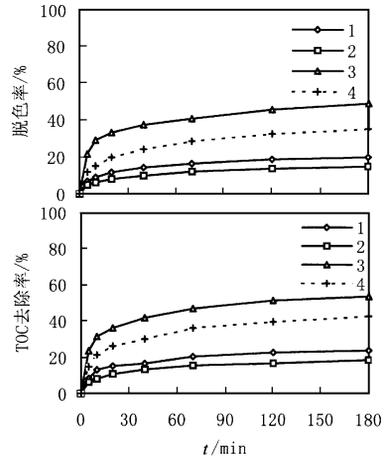
#### 2.4 还原蓝RSN在3种均相氧化体系中反应的比较

还原蓝RSN是一种生物难降解且一般化学氧化难以处理的蒽醌类染料.研究采用Fenton、Fenton/UV及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 3种均相氧化体系处理还原蓝RSN溶液,测定反应过程中溶液的色度和TOC随时间的变化.反应条件如下: $[\text{H}_2\text{O}_2]: 50\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]: 5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{染料}]: 150\text{mg}/\text{L}$ ,  $\text{pH}: 3$ ,  $\text{UV}: 15\text{W}$ .色度变化的结果如图5所示.

从图5可以看出,Fenton及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 2种体系对还原蓝RSN溶液的脱色均不能取得较为理想的效果.而将紫外光引入Fenton反应,溶液的脱色率显著提高,且Fenton/UV体系的脱色率大于Fenton及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 2种体系脱色率的加和.紫外光与铁离子之间似存在着协同效应,从而使 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生 $\text{OH} \cdot$ 的速率大大加快,促进了有机物的氧化.

### 3 结论

(1) Fenton试剂与酸性、活性、直接、阳离



1.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$  2.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$

3.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  4. 1和2的简单加和线

图5 还原蓝RSN在3种反应体系中色度和TOC的变化  
子、还原和分散6类18种染料溶液反应时,180min内前4种染料均完全脱色且TOC的去除率较好.

(2) 不同金属离子和紫外光催化下, $\text{H}_2\text{O}_2$ 对染料罗丹明B溶液的氧化效果为: $\text{Fe}^{2+}/\text{UV} > \text{Cu}^{2+}/\text{UV} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}/\text{UV} > \text{Ag}^{+}/\text{UV} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^{+}$ .

(3) 在Fenton/UV体系中,还原蓝RSN溶液的氧化反应最强且大于在Fenton及 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 2种体系中的加和,即紫外光与 $\text{Fe}^{2+}$ 对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的催化作用似存在协同效应.

### 参 考 文 献

- Pignatello JJ. Complete oxidation of 2, 4-D by Fenton's reagent. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 378
- Zepp R G, Faust B C and Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3 ~ 8) of iron ( ) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. Environ. Sci. Technol., 1992, 26 (2): 313
- Shen Y S, Ku Y and Lee K C. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Wat. Res., 1995, 29 (3): 907
- Kuo W G. Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent. Wat. Res., 1992, 26 (7): 881
- 祁梦兰, 郝瑞霞. 过氧化氢-亚铁盐氧化法对染料废水的脱色处理. 化工环保, 1990, 10 (4): 246
- 谢镜明, 陈润铭. 媚红精染料的脱色试验. 环境污染与防治, 1996, 18 (6): 33
- 汪兴涛, 朱核光, 徐亚同. 紫外-过氧化氢法对染料废水的脱色. 上海环境科学, 1995, 14 (8): 17